

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

New polyacetal from di:aldehyde and poly-hydroxy-carboxylic acid - useful as heavy metal complexing and soil suspending agents in washing compsns.

Patent Number : EP-280223

International patents classification : C08G-016/02 C07C-041/48 C07C-043/30 C08G-004/00 C11D-003/37

• Abstract :

EP-280223 A New polyacetals (A) are prepd. by reacting (a) a dialdehyde $\text{OHC}-(\text{A})_n\text{-CHO}$ (I) with (b) a polyol carboxylic acid (II) contg. 5-7C and at least 3 OH gps., with mole ratio 1:0.25-4, in aq. medium and in presence of acid catalyst. A = $(\text{CH}_2)_m$, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{Me})\text{H-CH}_2\text{-}$ or 1,4-phenylene; m = 1-4; n = 0 or 1. Pref. reaction is at up to 140 deg. C and water is removed from the mixt. during reaction.

USE/ADVANTAGE - (A) are heavy metal complexing agents used in washing compsns., and also act as dispersants for solid soil. They are esp. useful in low- or zero-phosphate formulations and are biodegradable. (A) are included at 1-15 wt.% of the compsns. (0/0)

EP-280223 B A polyacetal obtainable by reaction of (a) a dialdehyde of the formula $\text{OHC} - \text{An} - \text{CHO}$ where A is $-\text{CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H-CH}_2\text{-}$, or p-C₆H₄-and n is 0 or 1, with (b) a polycarboxylic acid of 5 to 7 carbon atoms which contains not less than 3 OH groups, in a molar ratio (a):(b) of 1:0.25 to 4 in an aqueous medium in the presence of an acid catalyst.

(12pp)

US4816553 A Novel polyacetal is obtd. by reacting (a) the dialdehyde OHC-An-CHO with (b) a poly(5-7C)carboxylic acid contg. 3 or more OH gps. in mol. ratio 1:0.25-4, in an aq. medium contg. an acid catalyst. A is CH_2 , CH_2CH_2 , CH_2OHCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, or Ph; and n is 0 or 1. Reaction temp. is 60-110 deg. C. Pref. (a) is glyoxal, glutardialdehyde, and/or terephthalidialdehyde; and (b) is gluconic acid and/or glucoheptonic acid. Reaction is carried out in an inert organic solvent in which prod. is insoluble, opt. contg. a water-in-oil emulsifier. USE - As additive in washing agents and as complexing agent for heavy metal ions.

(6pp)

• Publication data :

Patent Family : EP-280223 A 19880831 DW1988-35 Ger 12p *

AP: 1988EP-0102526 19880220 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE3706036 A 19880908 DW1988-37 AP: 1987DE-3706036 19870225

JP63233941 A 19880929 DW1988-45 AP: 1988JP-0039750 19880224

US4816553 A 19890328 DW1989-15 6p AP: 1988US-0156686 19880217

CA1278139 C 19901218 DW1991-05

EP-280223 B 19911023 DW1991-43 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE3865698 G 19911128 DW1991-49

ES2027713 T3 19920616 DW1992-29 C08G-016/02 FD: Based on EP-280223 AP: 1988EP-0102526 19880220

Priority n° : 1987DE-3706036 19870225

Covered countries : 14

Publications count : 8

Cited patents : EP---1004; FR-881474; GB-859483; US3061566; US3723322 A3...8905; No-SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BADI) BASF AG

Inventor(s) : BAUR R; DIESEL P; FIKENTSCHE R; OFTRING A; PERNER J; RICHTER F; TRIESEL W; WINKLER E

• Accession codes :

Accession N° : 1988-243718 [35]

Sec. Acc. n° CPI : C1988-108924

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-H02A A12-W12B D11-B

Derwent Classes : A97 D25

• Update codes :

Basic update code :1988-35

Equiv. update code :1988-37; 1988-45; 1989-15; 1991-05; 1991-43; 1991-49; 1992-29

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(31) Veröffentlichungsnummer:

0 280 223
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88102526.6

(51) Int. Cl. 4: C08G 16/02, C11D 3/37

(22) Anmeldetag: 20.02.88

(30) Priorität: 25.02.87 DE 3706036

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Baur, Richard, Dr.
Nelkenstrasse 1
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Fikentscher, Rolf, Dr.
Von-Stephan-Strasse 27
D 6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Oftring, Alfred, Dr.
Berner Weg 26
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Richter, Felix, Dr.
Kaiserstrasse 15
D-6835 Bruehl(DE)
Erfinder: Trieselt, Wolfgang, Dr.
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Diessel, Paul
Asterstrasse 16
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Winkler, Ekhard, Dr.
Pfalzring 74
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Perner, Johannes, Dr.
Ginsterweg 4
D-6730 Neustadt(DE)

(54) Polyacetale, Verfahren zu deren Herstellung aus Dialdehyden und Polyolcarbonsäuren und Verwendung der Polyacetale.

(57) Polyacetale, erhältlich durch Umsetzung von

a) Dialdehyden der Formel

$\text{OHC} - \text{A}_n - \text{CHO}$,

in der

$\text{A} = \text{C}_1 - \text{C}_4\text{-Alkylen und}$



bedeutet und

$n = 0$ oder 1 ist, mit

EP 0 280 223 A2

b) mindestens 3 OH-Gruppen enthaltenden Polyolcarbonsäuren, die 5 bis 7 C-Atome aufweisen, im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,25 bis 4 in wässrigen Medium in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Die Polyacetale werden als Zusatz zu Waschmitteln und als Komplexbildner für Schwermetallionen verwendet.

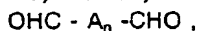
Polyacetale, Verfahren zu deren Herstellung aus Dialdehyden und Polyolcarbonsäuren und Verwendung der Polyacetale

Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Reduziert man den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln, so wird dadurch die Waschwirkung der Produkte verschlechtert. Daher werden Ersatzstoffe gesucht, die Phosphate in Waschmitteln ganz oder teilweise substituieren können.

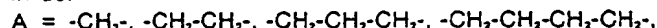
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise als Zusatz zu phosphatreduzierten bzw. phosphatfreien Waschmitteln verwendet werden können und die die Waschwirkung der Waschmittel verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Polyacetalen, die erhältlich sind durch Umsetzung von

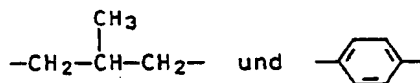
a) Dialdehyden der Formel



in der



15



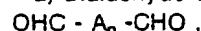
bedeutet und

20 $n = 0$ oder 1 ist, mit

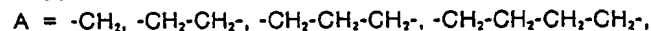
b) mindestens 3 OH-Gruppen enthaltenden Polyolcarbonsäuren, die 5 bis 7 C-Atome aufweisen, im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,25 bis 4 im wäßrigen Medium in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Die Polyacetale werden hergestellt, indem man

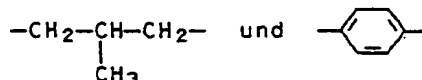
25 a) Dialdehyde der Formel



in der



30



bedeutet und

35 $n = 0$ oder 1 ist, mit

b) mindestens 3 OH-Gruppen enthaltenden Polyolcarbonsäuren, die 5 bis 7 C-Atome aufweisen, im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,25 bis 4 in einem wäßrigen Medium bei Temperaturen bis 140°C in Gegenwart von sauren Katalysatoren miteinander umgesetzt und während der Umsetzung oder danach Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Komponenten (a) und (b) werden vorzugsweise im Molverhältnis 1:0,5 bis 2 bei Temperaturen von 60 bis 100°C zur Reaktion gebracht.

Geeignete Dialdehyde der Komponente (a) sind beispielsweise Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, Adipindialdehyd oder Terephthaldialdehyd. Auch Mischungen der genannten Dialdehyde können bei der Synthese der Polyacetale eingesetzt werden. Außerdem ist es möglich, Derivate von Dialdehyden einzusetzen, die unter den Synthesebedingungen in die zugrundeliegenden Dialdehyde zerfallen, z.B. offenkettige Acetale, wie Glyoxaltetramethylacetal, Glyoxaltetraethylacetal oder Glutardialdehydetramethylacetal, Halbacetale, wie 2,3-Dihydroxy-1,4-dioxan und Disulfate von Dialdehyden, z.B. Glyoxaldisulfat. Vorzugsweise verwendet man als Dialdehyde bei der Synthese der Polyacetale wäßrige Lösungen von Glyoxal, Glutardialdehyd oder Terephthaldialdehyd sowie Mischungen aus Glyoxal und Glutardialdehyd, Mischungen aus Glyoxal und Terephthaldialdehyd oder Mischungen aus Glutardialdehyd oder Terephthaldialdehyd sowie Mischungen aus Glyoxal, Glutardialdehyd oder Terephthaldialdehyd.

Die als Komponente (b) in Betracht kommenden Polyolcarbonsäuren leiten sich von Mono- oder Dicarbonsäuren ab, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 OH-Gruppen in Molekül enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um folgende Zuckercarbonsäuren: Ribonsäure, Lyxonsäure, Man-

nonsäure, Altronsäure, Allonsäure, Gluconsäure, 2-Ketogluconsäure, 2,5-Diketogluconsäure, Gulonsäure, Idonsäure, Xylonsäure, Talonsäure, Galactonsäure, Mannozuckersäure, Glucarsäure, Galactarsäure, Alloschleimsäure, Glucoheptonsäure, Taloschleimsäure, Idozuckersäure, bzw. deren Lactone oder Dilactone. Vorzugsweise verwendet man als Komponente (b) Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure.

- 5 Die Komponenten (a) und (b) werden im Molverhältnis von 1:0,25 bis 4, vorzugsweise im Molverhältnis 1:0,5 bis 2 miteinander zur Reaktion gebracht. Um einen möglichst weitgehenden Reaktionsablauf zu gewährleisten, wird die Reaktion in Gegenwart von sauren Katalysatoren durchgeführt. Hierbei handelt es sich um starke, nichtflüchtige Säuren die einen pKa-Wert von unterhalb 1 besitzen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Amidosulfonsäure, Methansulfonsäure und Benzol-

- 10 sulfonsäure.
- Als saure Katalysatoren eignen sich auch Ionenaustauscher, die saure Gruppen enthalten, z.B. SO_3H - oder COOH -Gruppen. Die Katalysatoren werden, bezogen auf die bei der Reaktion eingesetzten Komponenten (a) und (b), in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% angewendet. Die Umsetzung kann innerhalb eines breiten Temperaturintervalls durchgeführt werden, z.B. von 25 bis 140, vorzugsweise
- 15 bei 60 bis 110°C. Sofern die Temperatur oberhalb der Siedetemperatur des jeweils verwendeten Reaktionsgemisches liegen sollte, wird die Reaktion unter erhöhtem Druck, z.B. in einem Autoklaven, durchgeführt. Üblicherweise wird die Umsetzung bei Normaldruck durchgeführt, sie kann jedoch auch unter vermindertem Druck vorgenommen werden. Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) von zusammen 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.%. Die Umsetzung kann auch in Gegenwart eines inerten organi-
- 20 schen Lösemittels durchgeführt werden, in dem die Polyacetale unlöslich sind. Sie fallen dann in feinteiliger Form an. Als inerte organische Lösemittel kommen sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht, z.B. Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, n-Octan, iso-Octan, Nonan, Decan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol und Isopropylbenzol. Außerdem können chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Tetrachlorethan
- 25 als inerte organische Lösemittel verwendet werden. Das Gewichtsverhältnis der Menge an inertem organischem Lösemittel zur verwendeten Wassermenge beträgt etwa 10:1 bis etwa 1:10 und liegt vorzugsweise im Bereich von 5:1 bis 1:2. Das als Lösemittel verwendete Wasser und das bei der Reaktion von (a) mit (b) entstehende Wasser wird zur Herstellung der Polyacetale aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Pro Mol Polycarbonsäure, d.h. Komponente (b), werden bei der Herstellung der Polyacetale aus (a) und (b) 0,5 bis
- 30 3,5, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol Wasser gebildet und aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

- Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) kann zusätzlich in Gegenwart eines Wasser-in-Öl-Emulgators durchgeführt werden. Der HLB-Wert der Wasser-in-Öl-Emulgatoren liegt im Bereich von 2 bis etwa 8. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J.Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954) hingewiesen. Geeignete Wasser-in-Öl-Emulgatoren des angegebenen HLB-
- 35 Bereichs sind beispielsweise Ölsäuretriethanolaminester, Ölsäurediethanolamid, Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat, Mannitmonooleat, Glycerinmonooleat und Glycerindioleat.

- Bezogen auf die bei der Polyacetalbildung vorhandene Menge an Wasser setzt man 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% eines Wasser-in-Öl-Emulgators ein. Außer den genannten Wasser-in-Öl-Emulgatoren können auch Emulgatoren mit einem HLB-Wert von mehr als 8 eingesetzt werden, z.B.
- 40 polyethoxylierte Alkylphenole, deren Schwefelsäureester, C_8 -bis C_{22} -Alkylsulfonate, Alkalimetall-, Ammonium- und Aminseifen, sulfatierte oder sulfonierte Öle, Alkalimetallsalze von Alkylarylsulfonsäuren, Salze von langkettigen Aminen, z.B. Oleylaminacetat, Ethylenoxid-Addukte an C_8 -bis C_{22} -Fettalkohole oder Ethylenoxid-Addukte an Fettsäureamide, die sich von Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Die Ethylenoxid-Addukte an Alkylphenole, Fettalkohole oder Fettsäureamide enthalten 5 bis 40 Ethylenoxi-
- 45 deinheiten im Molekül.

- Die Reaktion der Dialdehyde mit den Polyolcarbonsäuren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Man kann beispielsweise einen Teil einer wässrigen Lösung eines Dialdehyds und einer Polycarbonsäure in einem Reaktor vorlegen und in dem Temperaturbereich von 25 bis 140°C zunächst vollständig umsetzen und anschließend den verbleibenden Teil absatzweise oder kontinuierlich
- 50 zugeben und daraus das Polyacetal bilden. Der Katalysator kann beispielsweise vorgelegt werden oder auch mit einer oder beiden Reaktionskomponenten in den Reaktor dosiert werden. Das Wasser wird während oder im Anschluß an die Polyacetalbildung aus dem Reaktor abdestilliert. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man eine Wasser-in-Öl-Emulsion im Reaktor vorlegt und die Komponenten (a) und (b) getrennt oder in Mischung zu der Wasser-in-Öl-Emulsion zulaufen läßt. Der Katalysator kann bereits zusammen
- 55 mit der Wasser-in-Öl-Emulsion vorgelegt oder zusammen mit den Komponenten (a) und (b) oder auch getrennt davon in den Reaktor dosiert werden. Sofern man ein inertes organisches Lösemittel oder Lösemittelgemische bei der Polyacetalbildung mitverwendet, erfolgen Polyacetalbildung und Entfernung des Wassers aus dem System vorzugsweise gleichzeitig. Das Wasser wird dabei azeotrop aus dem

Reaktionsgemisch entfernt. Die Polyacetale fallen dann in feinteiliger Form an. Es ist selbstverständlich, daß während der Reaktion für eine gute Durchmischung der Komponenten gesorgt werden muß, z.B. wird das Reaktionsgemisch gerührt. Damit sich die Polyacetale bei Anwendung eines inerten organischen Lösemittels, in dem sie unlöslich sind, in feinteiliger Form abscheiden, verwendet man vorzugsweise die obengenannten Emulgatoren und gegebenenfalls Netzmittel. Man erhält Polyacetale, die in Wasser löslich sind. Die Viskosität 40 %iger wäßriger Lösungen bei einer Temperatur von 25°C beträgt z.B. 5 bis 1000 mPas und in einigen Fällen auch mehr als 1000, z.B. 1800 mPas. Bei den reinen Polyacetalen ist unterhalb von 300°C kein definierter Schmelzpunkt feststellbar. Die IR-Spektren der Polyacetalcarbonsäuren zeigen in der Regel Schwingungsbanden bei 3430 cm⁻¹ (breit), 2930 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 1740 cm⁻¹ und mehrere Banden zwischen 1200 und 1000 cm⁻¹ sowie bei 930 cm⁻¹.

Die Polyacetale aus den oben angegebenen Dialdehyden und Polycarbonsäuren können für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt werden. Die Polyacetale vermögen sowohl Feststoffe zu dispergieren als auch Schwermetallionen zu komplexieren. Sie eignen sich daher beispielsweise als Zusatz zu peroxidhaltigen Wasch- und Bleichlaugen. Die Polyacetale haben ein ausgeprägtes Komplexbildungsvermögen gegenüber Eisen-, Nickel-, Mangan-, Kupfer-, Calcium-, Magnesium- und Chromionen.

Die oben beschriebenen Polyacetale eignen sich außerdem als Zusatz zu Waschmitteln. Bei Verwendung der Polyacetale wird eine Erhöhung der Waschwirkung von phosphatarmen und phosphatfreien Waschmittelformulierungen festgestellt. Die Vergrauung von weißem Textilmaterial wird zurückgedrängt und die Inkrustierung von Textilien, die mit phosphatfreien oder phosphatarmen Waschmitteln unter Zusatz der Polyacetale gewaschen werden, verringert sich. Die Polyacetale werden beispielsweise in Waschmittelformulierungen als Gerüststoffe (Builder) in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, eingesetzt. Die Polyacetale sind dabei als Austauschstoffe für die bisher verwendeten Phosphate anzusehen.

Der besondere Vorteil der Polyacetale liegt gegenüber den Phosphaten darin, daß die Polyacetale biologisch abbaubar sind. Die oben beschriebenen Polyacetale können außerdem mit handelsüblichen Inkrustationsinhibitoren in Waschmittelformulierungen eingesetzt werden. Geeignete Inkrustationsinhibitoren sind beispielsweise aus der US-PS 3 308 067 und der EP-PS 75 820 bekannt. Bei den Inkrustationsinhibitoren handelt es sich beispielsweise um Polymerisate der Maleinsäure oder um Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Maleinsäure oder um Homopolymerisate der Acrylsäure. Die genannten Copolymerisate werden entweder in Form der Säuren, der Salze oder in partiell neutralisierter Form eingesetzt. Sie sind in einer Menge von 1 bis etwa 10 Gew.% am Aufbau der Waschmittelformulierung beteiligt. Für die Herstellung von Waschmittelformulierungen kann man auch von Mischungen aus den oben beschriebenen Polyacetalen und einem oder mehreren der genannten Inkrustationsinhibitoren ausgehen.

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Wasserabscheider und Rückflußkühler versehenen Kolben mischte man 298 g (0,66 mol) 50 %ige wäßrige Glucoheptonsäure, 47,9 g (0,33 mol) 40 %iges wäßriges Glyoxal und setzte dann 6,6 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 350 g Chloroform zu. Das Gemisch wurde unter Rühren zum Rückflußsieden erhitzt. Mit Hilfe des Wasserabscheiders wurde das mit den Ausgangsstoffen eingebrachte und während der Reaktion entstandene Wasser azeotrop abdestilliert. Innerhalb von 6 Stunden wurden 189 g Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Im Verlauf der Umsetzung bildete sich ein Niederschlag, der nach Beendigung der Umsetzung und nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde anschließend bei 25°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 151 g eines festen Produktes, das 1,5 Gew.% Glucoheptonsäurelacton enthielt (HPLC-Bestimmung).

Beispiel 2

In einem mit einem Rührer und einem Wasserabscheider versehenen Kolben wird ein Gemisch aus 204 g (0,45 mol) 50 %ige wäßrige Glucoheptonsäure, 6,1 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat sowie 11,7 g 35 %iges wäßriges Palmitin-natriumsulfonat (35 %ig in Wasser) in 390 g Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt, so daß azeotrop Wasser abgeschieden wird. Sobald die Mischung zu sieden beginnt, gibt man innerhalb von 1 Stunde 65,3 g (0,45 mol) 40 %iges Glyoxal zu, und destilliert weiterhin

Wasser azeotrop ab. Nach weiteren 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Die insgesamt abgeschiedene Wassermenge beträgt 165 g. Das Reaktionsgemisch wird dann gekühlt, das Polyacetal abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 125 g eines festen Produktes, in dem kein Glucoheptonsäurelacton mehr nachweisbar ist.

5

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 angegebenen Apparatur legt man 196,1 g (0,5 mol) 50 %iger wäßriger Gluconsäure, 72,5 g (0,5 mol) 40 %iges wäßriges Glyoxal, 15 g des Natriumsalzes des Schwefelsäureesters des Additionsproduktes von 25 mol. Ethylenglykol an 1 mol Isooctylphenol (40 %ig in Wasser) und 6,4 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 350 g Toluol vor. Innerhalb eines Zeitraums von 7 Stunden kreist man 167 g Wasser aus. Nach Abtrennen des Toluols verbleibt ein ölig-viskoser, gelber Rückstand, der beim Trocknen im Vakuum erstarrt (110 g). Er enthält 4,9 Gew.% Gluconsäurelacton.

15

Beispiel 4

Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die Glyoxallösung innerhalb von 4 Stunden in die Mischung zutropft und gleichzeitig das als Lösemittel verwendete Wasser und das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. 2,5 Stunden nach Zugabe der Glyoxallösung beträgt die gesamte abdestillierte Menge an Wasser 167 g. Man erhält 101 g eines Festprodukts, in dem sich kein Gluconsäurelacton nachweisen läßt.

25

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man noch zusätzlich 39 g des Natriumsalzes des Schwefelsäureesters des Additionsproduktes von 25 mol Ethylenoxid an 1 mol Isooctylphenol (40 %ig in Wasser) (Emulgator) einsetzte. Die abdestillierte Wassermenge betrug 172 g. Es verblieb ein fester Rückstand von 115 g, der 3,9 Gew.% Gluconsäurelacton enthielt.

Beispiel 6

35

In einem Kolben, der mit Rührer und Wasserabscheider ausgestattet ist, legt man 390 g Toluol, 11,6 g Palmitinsulfonat-natrium (40 %ig in Wasser), 6,4 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 192,7 g (0,5 mol) 50,9 %ige wäßrige Gluconsäure vor. Die Mischung wird intensiv gerührt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach Sidebeginn tropft man innerhalb 1 Stunde 200 g (0,5 mol) 25 %igen wäßrigen Glutardialdehyd zu. 4 Stunden nach Beginn des Rückflußsiedens sind 278 g Wasser azeotrop abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum bei 25°C getrocknet. Man erhält 126 g eines Polyacetals, in dem kein Gluconsäurelacton mehr nachweisbar ist.

Beispiel 7

Man wiederholt das Beispiel 6 mit der Ausnahme, daß man anstelle von Gluconsäure 226 g (0,5 mol) 50 %ige wäßrige Glucoheptonsäure einsetzt. Innerhalb von 6 Stunden werden dabei 296 g Wasser azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen, Filtrieren und Trocknen erhält man 161 g eines Festprodukts, das 1 Gew.% Gluconsäurelacton enthält.

50


Beispiel 8

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur legt man 390 g Toluol, 38,7 g 40 %iges wäßriges Natriumpalmitinsulfonat, 6,4 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat, 192,7 g (0,5 mol) 50,9 %ige wäßrige Gluconsäure und 71,3 g (0,5 mol) 94 %igen Terephthaldialdehyd vor. Das Reaktionsgemisch wird intensiv



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 88102526.6


 Int. Cl.⁴: **C 08 G 16/02**
C 11 D 3/37


 Anmeldetag: 20.02.88


 Priorität: 25.02.87 DE 3706036


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 31.08.88 Patentblatt 88/35


 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE


 Tag des später veröffentlichten Recherchenberichts:
 01.02.89 Patentblatt 89/05


 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen (DE)


 Erfinder: Baur, Richard, Dr.
 Nelkenstrasse 1
 D-6704 Mutterstadt (DE)

Fikentscher, Rolf, Dr.
 Von-Stephan-Strasse 27
 D 6700 Ludwigshafen (DE)

Oftring, Alfred, Dr.
 Berner Weg 26
 D-6700 Ludwigshafen (DE)

Richter, Felix, Dr.
 Kaiserstrasse 15
 D-6835 Bruehl (DE)


Trieselt, Wolfgang, Dr.
 Alwin-Mittasch-Platz 1
 D-6700 Ludwigshafen (DE)

Diessel, Paul
 Astenstrasse 16
 D-6704 Mutterstadt (DE)

Winkler, Ekhard, Dr.
 Pfalzring 74
 D-6704 Mutterstadt (DE)

Perner, Johannes, Dr.
 Ginsterweg 4
 D-6730 Neustadt (DE)


 Polyacetale, Verfahren zu deren Herstellung aus Dialdehyden und Polyolcarbonsäuren und Verwendung der Polyacetale.


 Polyacetale, erhältlich durch Umsetzung von
 a) Dialdehyden der Formel
 $\text{OHC} - \text{A}_n - \text{CHO}$,
 in der
 A = C₁-C₄-Alkylen und



bedeutet und

n = 0 oder 1 ist, mit

b) mindestens 3 OH-Gruppen enthaltenden Polyolcarbonsäuren, die 5 bis 7 C-Atome aufweisen, im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,25 bis 4 in wässrigen Medium in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Die Polyacetale werden als Zusatz zu Waschmitteln und als Komplexbildner für Schwermetallionen verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 2526

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 001 004 (MONSANTO CO.) * Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 2; Ansprüche 1, 7, 8, 20 *	1,8,9	C 08 G 16/02 C 11 D 3/37
A	GB-A- 859 483 (UNION CARBIDE CORP.) * Ansprüche 1, 5; Seite 2, Zeilen 51-55 *	1-4	
A	US-A-3 061 566 (KASS et al.) * Anspruch 1; Spalte 4, Zeilen 53-58 *	1-4	
A	US-A-3 723 322 (DIEHL) * Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 3, Zeile 11 *	1,8,9	
A	FR-A- 881 474 (POULVEREL) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 13 - Spalte 2, Zeile 46 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 G 2/00 C 08 G 16/02 C 08 G 67/00 C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 17-10-1988	Prüfer IDEZ C.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	